I.

Verbindungen von Nitrosylchlorid mit anorganischen Chloriden.

II.

Zur Reduktionswirkung Grignard'scher Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn.

Von

Richard Wasserfuhr

aus Bonn.

BONN 1928
Verein Studentenwohl e. V., Bonn.

Referent: Dr. H. Rheinboldt.
Correferent: Prof. Dr. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt von Januar 1925 bis November 1926 im Chemischen Institut der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Priv.-Doz. Dr. Rheinboldt.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Rheinboldt für die vielseitigen Anregungen und das große Interesse an meiner Arbeit meinen tief empfundenen Dank aussprechen.

Der erste Teil der Dissertation wurde veröffentlicht in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft **60**, 732—737 (1927); einige Versuche des zweiten Teiles wurden verwendet in einer Veröffentlichung von Rheinboldt und Kirberg im Journal für praktische Chemie **118**, 1—13 (1928).

Inhaltsverzeichnis.

I. Verbindungen von Nitrosylchlorid mit anorganischen Chloriden.

Seite

1. **Literatur und Theoretisches** 1
2. **Beschreibung der Versuche** 9
   a) Antimonpentachlorid und Nitrosylchlorid . . . 9
   b) Zinntetrachlorid und Nitrosylchlorid 11
   c) Titantetrachlorid und Nitrosylchlorid 12
   d) Bleitetrachlorid und Nitrosylchlorid 13
   e) Aluminiumchlorid und Nitrosylchlorid 15
   f) Wismutchlorid und Nitrosylchlorid 16
   g) Eisen(III)-chlorid und Nitrosylchlorid 17

II. Zur Reduktionswirkung Grignard'scher Verbindungen.

1. **Theoretisches** 19
2. **Beschreibung der Versuche** 21
   a) Azobenzol und Methyl-magnesiumjodid 21
   b) Azobenzol und Äthyl-magnesiumbromid 21
   c) Azobenzol und n-Propyl-magnesiumbromid . . . 22
   d) Chloral und Methyl-magnesiumjodid 24
   e) Chloral und Äthyl-magnesiumbromid 24
   f) Chloral und n-Propyl-magnesiumbromid 25
   g) Chloral und Isobutyl-magnesiumbromid 26
   h) Butylchloral und Äthyl-magnesiumbromid . . . 27
   i) Butylchloral und n-Propyl-magnesiumbromid . . 28
   k) Butylchloral und Isobutyl-magnesiumbromid . . 29

I. Verbindungen von Nitrosylchlorid mit anorganischen Chloriden.

1. Literatur und Theoretisches.

Nitrosylchlorid bildet mit verschiedenen anorganischen Chloriden Doppelverbindungen der allgemeinen Formel:

$$MeCl_x \cdot yNOCl.$$

Derartige Verbindungen, die nachstehend zusammengestellt sind, wurden von mehreren Forschern auf verschiedene Art und Weise dargestellt.

$SbCl_5 \cdot NOCl$	$SnCl_4 \cdot 2NOCl$	$BCl_3 \cdot NOCl$	$ZnCl_2 \cdot NOCl$
$2SbCl_5 \cdot 5NOCl$	$3SnCl_4 \cdot 4NOCl$	$AlCl_3 \cdot NOCl$	$HgCl_2 \cdot NOCl$
	$TiCl_4 \cdot 2NOCl$	$BiCl_3 \cdot NOCl$	$MnCl_2 \cdot NOCl$
	$3TiCl_4 \cdot 4NOCl$	$FeCl_3 \cdot NOCl$	
	$PtCl_4 \cdot 2NOCl$	$AuCl_3 \cdot NOCl$	
$TlCl \cdot TlCl_3 \cdot 2NOCl$		$TlCl_2 \cdot 3NOCl$	$CuCl \cdot NOCl$.

Als erster scheint R. Weber[1]) Molekülverbindungen dieser Art dargestellt zu haben, indem er auf Metallchloride trockene Dämpfe von erhitztem salpetersaurem Blei (Stickstoffdioxyd) einwirken ließ und das Reaktionsprodukt der Sublimation unterwarf. Ferner erhielt er diese Verbindungen durch Überleiten von getrockneten Dämpfen konzentrierten Königswassers über Metallchloride. Aus wasserfreiem Zinn(IV)-chlorid bekam er die Verbindung $SnCl_4 \cdot 2NOCl$ als hellgelb gefärbte Substanz, die in diamantglänzenden Oktaëdern sublimierte. Die entsprechend dargestellte Titanverbindung $TiCl_4 \cdot 2NOCl$ bildet tiefgelbe stark irisierende Kristalle.

Bei der Reaktion von Antimonpentachlorid mit den Dämpfen von Königswasser wurden letztere begierig absorbiert; es bildete sich eine gelbe, schwefelähnliche, hygros-

1) Pogg. Ann. **118**, 471 (1863); **123**, 347 (1864). C. **1863**, 469; C. **1865**, 107. J. pr. **89**, 148—153 (1863).

kopische Verbindung der Zusammensetzung $SbCl_5 \cdot NOCl$, die von Wasser zersetzt wird. Die Verbindung schmilzt nicht und verdampft bei stärkerem Erwärmen unter Hinterlassung von etwas Antimonsäure und Bildung von öligen Kondensationsprodukten, die an den kälteren Teilen der Apparatur kristallin erstarren.

Mit Aluminium- und Eisen(III)-chlorid wurden die Verbindungen $AlCl_3 \cdot NOCl$ bezw. $FeCl_3 \cdot NOCl$ als hygroskopische, unzersetzt flüchtige Körper erhalten, die leicht schmelzen und beim Erstarren kristallisieren; durch Wasser werden sie zersetzt.

Chlorsilicium und Arsentrichlorid gaben keine analogen Verbindungen. In seinen Analysen gibt Weber die Werte für Metall und Chlor an.

Hampe[1]) ließ, ähnlich wie Weber, auf Zinn(IV)-chlorid Dämpfe von erhitztem, salpetersaurem Blei einwirken, denen er jedoch Luft beimischte. Das Reaktionsprodukt, bestehend aus zwei Körpern, konnte durch Sublimation getrennt werden. Als Rückstand hinterblieb Zinn(IV)-oxyd; das Sublimat war ein hygroskopischer Körper, der von Wasser unter Stickoxydentwicklung zersetzt wurde. Hampe schreibt dieser Verbindung die Formel $3SnCl_4 \cdot 4NOCl$ zu. Die entsprechende Verbindung des Titan(IV)-chlorids der Formel $3TiCl_4 \cdot 4NOCl$ erhielt er auf die gleiche Weise. In beiden Fällen wurde der Metall- und Chlorgehalt bestimmt.

Diese von Hampe angegebene Formulierung wurde, wenigstens für die Zinnverbindung, von dem französischen Forscher V. Thomas[2]) bestätigt. Er erhielt diese Verbindung zunächst auf dieselbe Weise wie Hampe. Ferner ließ er auf eine Lösung von Zinntetrachlorid in Chloroform Stickstoffdioxyd einwirken und erhielt so einen weißen, kristallinen, hygroskopischen Niederschlag, dem er die Formel: $3SnCl_4 \cdot SnOCl_2 \cdot N_2O_5$ zuschrieb. Durch Sublimation dieses Körpers wurde die Verbindung: $3SnCl_4 \cdot 4NOCl$ als kristallines Sublimat erhalten.

W. A. Tilden[3]) hatte bei seinen Versuchen mit Nitrosylchlorid bereits beobachtet, daß dieses Gold und Platin angriff

1) W. Hampe; A. **126**, 43 (1863). C. **1863**, 700.

2) V. Thomas, A. ch. (VII) **13**, 145 (1898). C. **1896**, I, 415. C. **1898**, I, 599.

3) W. A. Tilden, Trans. **27**, 634 (1874).

und in kristalline Verbindungen verwandelte. Er vermutete in diesen Reaktionsprodukten Doppelchloride, analysierte sie aber nicht.

J. J. Sudborough[1]) untersuchte die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf folgende Metalle:

Magnesium, Zink, Cadmium, Blei, Thallium, Kupfer, Silber, Quecksilber, Aluminium, Eisen, Mangan, Nickel, Zinn, Antimon, Wismut, Arsen, Gold und Platin.

Er verfuhr hierbei folgendermaßen:

Ungefähr ein Gramm des gut getrockneten Metalls, entweder in Form von Pulver oder von in Streifen geschnittenen, dünnen Folien, wurde in ein starkes, gut getrocknetes Rohr gebracht, das an einem Ende zugeschmolzen war. Darauf wurde das Rohr in eine Kältemischung gestellt und über dem Metall ein Überschuß von Nitrosylchlorid kondensiert. Das obere Ende des Rohres wurde darauf zugeschmolzen. Manchmal trat sofort eine Reaktion ein. Wurde das Metall in der Kälte nicht angegriffen, so wurde das Rohr einige Stunden bezw. Tage auf 100° erhitzt. In beiden Fällen wurde nach Öffnen des Rohres das überschüssige Nitrosylchlorid abgedunstet und das Reaktionsprodukt etwa eine Stunde über Schwefelsäure gestellt. In einem Teil der Substanz wurde der Metallgehalt bestimmt; eine Chlorbestimmung hielt Sudborough für zwecklos, da der Prozentgehalt an Chlor in Verbindungen verschiedener Zusammensetzung zu wenig von einander abweiche, z. B. in $ZnCl_2$, $ZnCl_2 \cdot NOCl$, $ZnCl_2 \cdot 2NOCl$.

Zink wurde in der Kälte heftig angegriffen unter Entwicklung von nitrosen Gasen. Der schwach zitronengelbe Rückstand war sehr zersetzlich und löste sich in Wasser unter Entwicklung von Stickoxyden. Nach zweitägigem Stehen über Schwefelsäure war er weiß geworden und löste sich in Wasser ohne Aufbrausen. Zur Analyse wurde daher eine Substanz angewandt, die nur fünfzehn Minuten im Exsikator gestanden hatte. Die Verbindung: $ZnCl_2 \cdot NOCl$ ist ziemlich unbeständig.

Thallium reagierte nach mehrstündigem Erwärmen mit Nitrosylchlorid unter Bildung eines crêmegelben, unbe-

---

1) J. J. Sudborough, Journ. Chem. Soc. **59**, 655 (1891). C. **1891**, II, 524.

ständigen Körpers, der sich in Wasser unter Aufbrausen löste. Schwach erwärmt schmolz er, bei starkem Erhitzen trat Zersetzung ein. Die Thalliumbestimmung sprach für die Zusammensetzung: $TlCl \cdot TlCl_3 \cdot 2NOCl$.

Kupfer bildete nach mehrtägigem Erhitzen ein feines, schwarzes Pulver der Zusammensetzung: $Cu_2Cl_2 \cdot 2NOCl$, das durch Wasser unter Stickoxydentwicklung zersetzt wurde. Beim Erwärmen auf 100° bildete sich wasserfreies Kupfer(II)-chlorid unter Entweichen von Stickoxyden. Beim Stehen über Schwefelsäure wurden diese Gase absorbiert, und es entstand ebenfalls Kupfer(II)-chlorid. Die Verbindung ist sehr unbeständig, an feuchter Luft färbt sie sich zuerst violett, dann grün. Bei Behandlung von wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid mit mit Nitrosylchlorid wurde nach Abdunsten der Lösung das Kupfer(II)-chlorid unverändert zurückerhalten.

Eisen bildete sofort eine dunkelbraune Lösung, aus der beim Stehen über Schwefelsäure kleine, goldbraune Kristalle der Zusammensetzung $FeCl_3 \cdot NOCl$ erhalten wurden, die an der Luft sehr unbeständig, über Schwefelsäure aber ziemlich stabil sind. Bei schwachem Erwärmen ist die Verbindung flüchtig, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich. Mit Wasser tritt ebenfalls Zersetzung ein unter Entwicklung von Stickoxyd.

Zinn wurde sofort angegriffen und bildete eine dunkelgelbe Verbindung der Formel: $SnCl_4 \cdot 2NOCl$. Bei ungefähr 100° sublimiert die Substanz und bildet ein kristallines Sublimat, das durch Wasser unter Entweichen von Stickoxyd zersetzt wird.

Antimon reagierte sofort mit Nitrosylchlorid unter Bildung eines zitronengelben Körpers, der durch Wasser zersetzt wird unter Abscheidung von Antimonoxychlorid und Entwicklung von Stickoxyd. Beim Erwärmen schmilzt die Verbindung und sublimiert in gelben Nadeln. Die Antimonbestimmung führte zu der Formel: $2(SbCl_5) \cdot 5NOCl$. Antimontrichlorid bildete mit Nitrosylchlorid die gleiche Verbindung.

Wismut bildete in der Kälte ein orangefarbenes Pulver der Zusammensetzung: $BiCl_3 \cdot NOCl$, das sehr unbeständig war und durch Wasser zersetzt wurde.

Gold reagierte erst nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° und bildete ein dunkel orangefarbenes Pulver, das durch Wasser unter Stickoxyentwicklung zersetzt wurde und bei

starkem Erhitzen zerfiel. Die Goldbestimmung entsprach der Zusammensetzung: $AuCl_3 \cdot NOCl$.

Platin verhielt sich Nitrosylchlorid gegenüber wie Gold und bildete eine goldbraune Verbindung der Zusammensetzung $PtCl_4 \cdot 2NOCl$, die in ihren Eigenschaften der Goldverbindung glich.

Aus den übrigen Metallen konnte Sudborough mit Nitrosylchlorid keine Doppelverbindungen erhalten. So wurde Magnesium garnicht angegriffen; Silber wurde durch eine Schicht von Silberchlorid vor weiterer Einwirkung geschützt. Aus Cadmium, Blei, Quecksilber, Aluminium, Mangan, Nickel, Arsen bildeten sich teils in der Kälte, teils beim Erhitzen die Chloride.

Eine Doppelverbindung des Borchlorids mit Nitrosylchlorid wurde von A. Geuther[1]) dargestellt nach der von Weber und Hampe angegebenen Methode. Geuther erhielt durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Bortrichlorid und nachfolgende Sublimation flüchtige, schwefelgelbe Kristalle, die an der Luft stark rauchten, einen Geruch nach Königswasser verbreiteten und die Flamme grün färbten. In Wasser lösten sie sich unter Zischen; in der Lösung waren Borsäure, Chlor und Salpetersäure vorhanden. An der Luft wurde die Verbindung weiß und verwandelte sich in Borsäure. Beim Schmelzpunkt, der bei 23—24° liegt, bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten. Geuther führt dies auf eine teilweise Zersetzung der Additionsverbindung in Bortrichlorid und Nitrosylchlorid zurück. Die Bestimmung des Bor- und Chlorgehaltes führte zu der Formel: $BCl_3 \cdot NOCl$.

W. J. van Heteren[2]) stellte die Doppelverbindung von Zinntetrachlorid mit Nitrosylchlorid dar, indem er das Metallchlorid in einen großen Überschuß von flüssigem Nitrosylchlorid eintropfen ließ. Nach Abdestillieren des überschüssigen Nitrosylchlorids wurde das Reaktionsprodukt in ein enges Rohr sublimiert, das an beiden Seiten zugeschmolzen wurde. Es ergab sich so ein Schmelzpunkt von 150° für die Verbindung $SnCl_4 \cdot 2NOCl$. Die Doppelverbindung von Antimonpentachlorid und Nitrosylchlorid wurde in ähnlicher Weise dar-

1) A. Geuther, J. pr. (II) **8**, 357 (1874).
2) W. J. van Heteren, Z. anorg. Ch. **22**, 278 (1900).

gestellt und umsublimiert. Es wurde ein Schmelzpunkt von 180° festgestellt. Die Zusammensetzung der Verbindung soll der Formel $2SbCl_5 \cdot 5NOCl$ entsprechen.

Durch Lösen von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in flüssigem Nitrosylchlorid erhielt van Heteren eine kristalline Verbindung, der die Formel: $Fe_2Cl_6 \cdot 2NOCl$ zuerteilt wird. In einem engen zugeschmolzenen Rohr wurde der Schmelzpunkt bei 116° gefunden. Eine Sublimierbarkeit konnte entgegen der Angabe Sudboroughs nicht festgestellt werden. Van Heteren gibt bei keiner der von ihm dargestellten Verbindungen eine Analyse an.

Die italienischen Forscher V. Cuttica, A. Tarchi und P. Alinari[1]) untersuchten die Reaktion von Nitrosylchlorid mit Kuprioxyd, Kupferchlorür, Kuprooxyd und Thalliooxyd. Aus Kuprioxyd wurde ein dunkelbraunes Produkt erhalten, das sich an der Luft sofort in Kupfer(II)-chlorid verwandelte. Kupferchlorür und Kuprooxyd gaben bei der Behandlung mit Nitrosylchlorid eine schwarze Verbindung der Zusammensetzung $Cu_2Cl_2 \cdot 2NOCl$, was durch Bestimmung der Kupfer- und Chlorwerte bestätigt wurde. Die Verbindung wird an der Luft unter Entwicklung nitroser Gase violett, dann grün und verwandelt sich bei schwachem Erwärmen in Kupfer(II)chlorid.

Das Reaktionsprodukt von Thallooxyd und Nitrosylchlorid war ein roter, luftbeständiger Körper, der sich in Wasser teilweise löste; diese Lösung enthielt dreiwertiges Thallium. Im Vakuum trat langsame Zersetzung ein unter Bildung von Thallothallichlorid. Die Thallium- und Chlorbestimmungen führten zu der Formel: $TlCl_2 \cdot 3NOCl$[2]).

H. Gall und H. Mengdehl[3]) haben nach Abschluß meiner Untersuchung kürzlich eine Arbeit veröffentlicht, die sich mit der Reaktion von Nitrosylchlorid auf Mangan(II)-chlorid, Kupfer(I)-chlorid, Eisen(II)-chlorid, Antimontrichlorid, Aluminiumchlorid und Mer-

---

1) V. Cuttica, A. Tarchi, P. Alinari, Gaz. chim. Ital. **53**. I. 194 (1923). C. **1923**. III. 356.

2) Im C. **1923**. III. **356** ist irrtümlich die Formel: $TlCl_3 \cdot NOCl$ angegeben.

3) H. Gall und H. Mengdehl, B. **60**, 86 (1927).

curochlorid beschäftigt. Die wasserfreien Chloride wurden in einem auf minus 10 bis minus 20° abgekühlten Rohr mit überschüssigem, flüssigem Nitrosylchlorid behandelt. Aus Mangandichlorid erhielten die Verfasser einen ockerfarbenen Körper, der mit Wasser oder verdünnten Säuren heftig unter Entwicklung von Stickoxyden reagierte. Unter Luftabschluß spaltete die Verbindung ein Gemenge von Stickoxyd und Chlor ab. Bei Erwärmen entwickelte sich Stickoxyd unter Bildung von Mangan(III)-chlorid, das sofort in Mangan(II)-chlorid und Chlor zerfiel. Hieraus wird geschlossen, daß es sich um eine Stickoxydverbindung des Mangan(III)-chlorids $Cl_3Mn \cdot NO$ handelt.

Kupfer(I)-chlorid reagierte heftig mit Nitrosylchlorid und gab eine schwarze Verbindung, die sich mit Wasser unter Stickoxydentwicklung zersetzte, wobei die Lösung die Farbe von Kupfer(II)-chlorid annahm. Auch diese Verbindung wird als Stickoxydverbindung $Cl_2Cu \cdot NO$ angesprochen. Begründet wird dies damit, daß die Gase der erwärmten Substanz beim Einleiten in eine Lösung von Jodkalium und Kaliumjodat keine Jodabscheidung bewirken. In absolutem Alkohol und Aceton löste sich der Körper mit tiefblauer Farbe, die bei Durchleiten von Kohlendioxyd verschwand. Eine Analyse dieser Verbindung wird nicht angegeben.

Die Reaktion von Eisen(II)-chlorid mit Nitrosylchlorid wird so gedeutet, daß sich zunächst eine Anlagerungsverbindung von Stickoxyd an Eisen(III)-chlorid bildet, die das Stickoxyd sehr leicht abspaltet, sodaß das Eisen(III)-chlorid neuerdings Nitrosylchlorid addiert zu der Verbindung: $FeCl_3 \cdot NOCl$.

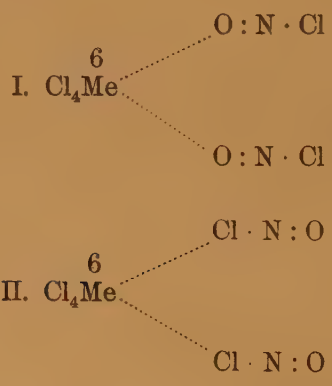
Aus Antimontrichlorid und Nitrosylchlorid entstand unter Stickoxydentwicklung die Verbindung: $SbCl_5 \cdot NOCl$. Sie ist kanariengelb gefärbt und sublimiert bei 155°.

Aluminiumchlorid und Nitrosylchlorid reagierten bei minus 19° unter Bildung der kristallinen Verbindung $AlCl_3 \cdot NOCl$.

Aus Quecksilber(I)-chlorid und Nitrosylchlorid bildete sich bei minus 19° eine schwarze, kristalline Verbindung. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Nitrosylchlorids blieb eine gelbe, kristalline Substanz zurück, die als $HgCl_2 \cdot NOCl$ identifiziert wurde. Die gleiche Verbindung ent-

stand aus Quecksilber(II)-chlorid und Nitrosylchlorid, jedoch trat die primäre schwarze Verbindung nicht auf. Die Verfassser vermuten in dieser eine Stickoxydverbindung des Quecksilber-(II)-chlorids. — Die Bestimmung des Dampfdruckes bei konstanter Temperatur ergab, daß die reinen Molekülverbindungen des Nitrosylchlorids, $AlCl_3 \cdot NOCl$ und $HgCl_2 \cdot NOCl$, im Gegensatz zu den Stickoxydverbindungen, $MnCl_3 \cdot NO$ und $CuCl_2 \cdot NO$, einen ausgeprägten Haltepunkt besitzen.

Für diese Verbindungen lassen sich, soweit es sich um reine Molekülverbindungen der Halogenide mit Nitrosylchlorid handelt, zwei Konstitutionsformeln aufstellen, je nachdem ob das Nitrosylchlorid vermittels Nebenvalenzen, die vom Sauerstoff ausgehen, an das Metallatom gebunden ist, oder ob die Bindung des Nitrosylchlorids durch das Chlor erfolgt; z. B.:



Erstere Konstitution entspräche der Addition zahlreicher Carbonylverbindungen an Metallhalogenide. Für die zweite Konstitution liegt es nahe, die Verbindungen auf die entsprechenden Halogenosäuren zu beziehen, sodaß die Formel nach folgendem Schema zu schreiben wäre:

$$\left[\begin{matrix}6\\ MeCl_6\end{matrix}\right](NO)_2$$

In diesem Falle kämen die Verbindungen in nahe Beziehung zu den Nitrosylsäuren.

Es war nun meine Aufgabe, einige dieser Verbindungen, die bisher, wie vorangehend dargestellt wurde, auf den verschiedensten Wegen erhalten worden waren, in einheitlicher Weise unmittelbar aus den Komponenten darzustellen und ihre Zusammensetzung genauer zu untersuchen als dies bisher geschehen war.

Auf diese Weise habe ich folgende Verbindungen gewonnen:

	$SbCl_5 \cdot NOCl$	
$SnCl_4 \cdot 2NOCl$	$TiCl_4 \cdot 2NOCl$	$PbCl_4 \cdot 2NOCl$
$AlCl_3 \cdot NOCl$	$BiCl_3 \cdot NOCl$	$FeCl_3 \cdot NOCl$

und ihre Eigenschaften näher untersucht. Siciliumtetrachlorid lieferte keine Verbindung mit Nitrosylchlorid. Kaliumplatinchlorid und Natriumaurichlorid gaben mit Nitrosylchlorid keine doppelte Umsetzung.

---

2. Beschreibung der Versuche.

a) Antimonpentachlorid und Nitrosylchorid $SbCl_5 \cdot NOCl$.

Darstellung:

Die Verbindung wurde dargestellt in einer kleinen Saugflasche, deren obere Öffnung mit einem Tropftrichter und deren seitlicher Ansatz mit einem Chlorcalciumrohr versehen waren; sie stand in einer Eis-Kochsalzkältemischung. In die Saugflasche wurde das anderthalbfache der berechneten Menge Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung eingefüllt, in den Tropftrichter, dessen obere Öffnung durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen wurde, Antimonpentachlorid in demselben Lösungsmittel. Beim Eintropfen dieser Lösung in die des Nitrosylchlorids schied sich ein hellgelber Körper aus. Die Saugflasche blieb noch etwa eine halbe Stunde in der Kältemischung stehen; dann wurde die Verbindung unter Feuchtigkeitsabschluß abgesaugt. Zu diesem Zwecke wurde über eine Nutsche eine gleichgroße Pulverflasche, deren Boden abgesprengt war, mittels eines weiten Gummischlauches befestigt. Durch die obere Öffnung der Pulverflasche wurde die Lösung eingegossen, die

Öffnung mit einem Chlorcalciumrohr versehen, und dann das Lösungsmittel abgesaugt. Darauf wurde die Verbindung schnell auf Ton abgepreßt und zwischen zwei Tonplatten in einen Exsikkator gebracht, in dem sich eine Nitrosylchloridatmosphäre befand. Nach einer halben Stunde war die Substanz trocken und wurde zu Versuchen oder Analysen verwandt.

Eigenschaften:

Die Verbindung ist zitronengelb gefärbt und wird durch Wasser unter Stickoxydentwicklung zersetzt. An der Luft zerfließt sie und zersetzt sich. In einem Strom von trockenem Kohlendioxyd konnte die Verbindung sublimiert werden. Im geschlossenen Rohr war sie nicht sublimierbar; dagegen tritt bei etwa 150° eine Dunkelfärbung ein, bei etwa 170° bildet sich eine rotbraune Flüssigkeit, bei 210° ist alles geschmolzen; hierbei wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Nach längerem Erhitzen auf 170—180° bleibt die Verbindung nach dem Erkalten flüssig. Dieselben Beobachtungen wurden bei der sublimierten Substanz gemacht.

Analyse:

Die in einem verschlossenen Röhrchen abgewogene Substanz wurde in einem geschlossenen Kolben durch Wasser zersetzt; hierbei schied sich Antimonoxychlorid aus unter Bildung von Stickoxyden, die nach einiger Zeit absobiert wurden. Das Oxychlorid wurde durch gelindes Erwärmen mit Weinsäure in Lösung gebracht, wobei jedoch ein Schlangenkühler aufgesetzt werden mußte, in dessen oberem Teil immer Wasser stand, um etwa flüchtige Salzsäure zu absorbieren. Aus der erhaltenen Lösung wurde das Chlor mit Silbernitrat gefällt; nach Abfiltrieren des Chlorsilbers und Ausfällen des überschüssigen Silbers mit Salzsäure wurde das Antimon als Schwefelantimon mit Schwefelwasserstoff gefällt. Dieses wurde durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom bei 280—300° in Antimontrisulfid als Wägungsform übergeführt.

Ergebnis:

I. 0,3139 g Subst. gaben 0,1447 g Sb_2S_3
II. 0,1916 g „ „ 0,4512 g AgCl
III. 0,2572 g „ „ 0,1206 g Sb_2S_3 und 0,6080 g AgCl

$SbCl_5 \cdot NOCl$ (362,97) Ber. Sb = 33,12
„ Cl = 58,62
Gef. Sb = I/. 32,92 III/. 33,49
„ Cl = II/. 58,26 III/. 58,48

Berechnung des Atomverhältnisses:

I/II. Sb : Cl = 1 : 6,00
III. Sb : Cl = 1 : 5,92

b) Zinntetrachlorid und Nitrosylchlorid

$SnCl_4 \cdot 2NOCl$.

Darstellung:

Die Verbindung wurde aus Zinntetrachlorid und Nitrosylchlorid, beide in Tetrachlorkohlenstofflösung, in der gleichen Weise dargestellt wie die entsprechende Antimonverbindung.

Eigenschaften:

Die Verbindung ist schwach zitronengelb gefärbt; sie wird durch Wasser unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzt. An feuchter Luft zerfließt sie bald; auch in trockener Luft ist sie nicht stabil, da sich Nitrosylchlorid abspaltet. Im offenen Rohr sublimiert beim Erhitzen ein Teil unzersetzt. Im geschlossenen Rohr ist der Körper unzersetzt sublimierbar, und zwar beginnt die Sublimation bei 110°; jedoch muß man bis 150° erhitzen, um alles zu sublimieren. Die Analyse beweist die Reinheit des Sublimats. Im zugeschmolzenen Schmelzspunktsröhrchen wurden beim Erhitzen folgende Beobachtungen gemacht: Bei 100—110° trat starke Vertiefung der Farbe ein, bei 150° wurde die Substanz wieder heller, und es zeigten sich braune Gase in dem darüber liegenden freien Raum; bei 188° begann die Substanz zu schmelzen und war bei 198° zu einer dunkel rotbraunen Flüssigkeit durchgeschmolzen. Es wurde ein kurzes Schmelzpunktsröhrchen verwandt, um ein Sublimieren der Substanz zu vermeiden.

Analyse:

Zur Zinn- und Chlorbestimmung wurde die in einem verkorkten Glührohrchen abgewogene Substanz in einem verschlossenen Rundkolben durch Wasser zersetzt. Nach Absorbieren der entbundenen Gase wurde das Zinn mittels Am-

moniak gefällt, filtriert, getrocknet, geglüht und als SnO_2 gewogen. Im Filtrat wurde, nach Ansäuren mit Salpetersäure, das Chlor als Chlorsilber gefällt, filtriert und gewogen. Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz in einem Verbrennungsrohr im Kohlendioxydstrom erhitzt und die entwickelten Dämpfe über glühende Kupferspiralen geleitet, wobei die Stickoxyde zu Stickstoff reduziert wurden, dessen Volumen in üblicher Weise über Kalilauge gemessen wurde.

Ergebnis:

I. 0,2635 g Subst. gaben 0,1020 g SnO_2 und 0,5756 g AgCl
II. 0,2592 g „ „ 0,1000 g SnO_2 „ 0,5692 g AgCl
III. 0,2989 g „ „ 16,8 ccm N (13°, 772 mm)
IV. 0,2682 g subl. Subst. gaben 0,1036 g SnO_2 u. 0,5870 g AgCl

$SnCl_4 \cdot 2NOCl$ (391,78) Ber. Sn = 30,37
„ Cl = 54,31
„ N = 7,15

Gef. Sn = I/.30,51 II/.30,40 IV/.30,44
„ Cl = I/.54,04 II/.54,33 IV/.54,14
„ N = III/.6,82

Berechnung des Atomverhältnisses:

I/III. Sn : Cl : N = 1 : 5,9 : 1,9
II/III. Sn : Cl : N = 1 : 6,0 : 1,9
IV. Sn : Cl = 1 : 6,0

c) Titantetrachlorid und Nitrosylchlorid $TiCl_4 \cdot 2NOCl$.

Darstellung:

Die Verbindung wurde in der gleichen Weise wie die vorangehenden aus Titantetrachlorid und Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung dargestellt. Zur Trennung von dem Lösungsmittel wurde die in der Saugflasche dargestellte Verbindung mittels eines zweimal rechtwinklig gebogenen weiten Glasrohres auf eine Nutsche hinüber gesaugt. Man vermeidet auf diese Weise jede Berührung der Substanz mit feuchter Luft. Im übrigen wurde die Verbindung behandelt wie die entsprechende Zinnverbindung, nur ist zu berücksichtigen, daß sie gegen Feuchtigkeit viel empfindlicher ist als diese.

Eigenschaften:

Die Verbindung ist intensiv gelb gefärbt. Sie wird durch Wasser unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzt. An feuchter Luft ist sie sehr unbeständig und auch in trockener Luft nicht stabil. Sie wird beim Liegen an der Luft weiß, zerfließt aber nicht. In trockenem Kohlendioxyd ist der Körper ziemlich beständig. Im offenen Rohr nicht unzersetzt sublimierbar, sublimiert die Verbindung im geschlossenen Rohr unzersetzt; die Sublimation beginnt bei 110—120°, jedoch muß man bis etwa 160° erhitzen, um alles zu sublimieren. Ein Schmelspunkt konnte bis 220° weder im offenen, noch im geschlossenen Rohr festgestellt werden.

Analyse:

Die Analysenmethode war dieselbe wie bei der Zinnververbindung.

Ergebnis:

I. 0,2081 g Subst. gaben 0,0531 g TiO_2 und 0,5559 g AgCl
II. 0,2668 g „ „ 0,0676 g TiO_2 „ 0,7140 g AgCl
III. 0,2909 g „ „ 21,4 ccm N (22°, 750 mm).
IV. 0,2032 g subl. Subst. gaben 0,0517 g TiO_2 und 0,5434 g AgCl

$TiCl_4 \cdot 2NOCl$ (320,78) Ber. Ti = 15,00
„ Cl = 66,33
„ N = 8,74

Gef. Ti = I/.15,32 II/.15,22 IV/.15,28
„ Cl = I/.66,08 II/.66,20 IV/.66,16
„ N = III/.8,40

Berechnung des Atomverhältnisses:

I/III. Ti : Cl : N = 1 : 5,85 : 1,88
II/III. Ti : Cl : N = 1 : 5,90 : 1,90
IV. Ti : Cl = 1 : 5,87

d) Bleitetrachlorid und Nitrosylchlorid $PbCl_4 \cdot 2NOCl$.

Darstellung:

Die Verbindung wurde aus Bleitetrachlorid und Nitrosylchlorid, beide in Tetrachlorkohlenstofflösung, dargestellt. Das Bleitetrachlorid wurde nach der Vorschrift von W. Biltz und

E. Meinecke[1]) gewonnen. Das unter Schwefelsäure erhaltene Bleitetrachlorid wurde in gekühltem Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, und die von der Säure getrennte Lösung in einer Portion schnell zu einer stark gekühlten Nitrosylchloridlösung zugegeben. Nach kurzem Stehen wurde die ausgeschiedene Verbindung unter Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt abgesaugt und durch Pressen zwischen zwei Tonplatten im Exsikkator getrocknet.

Eigenschaften:

Die Verbindung ist intensiv hellgelb gefärbt. Sie verwandelt sich beim Liegen an der Luft sehr schnell in Bleidichlorid (vergl. Analyse). Selbst im zugeschmolzenen Rohr hält sie sich nicht unverändert. Mit Wasser tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Stickoxyden. Ein Sublimieren sowie ein Schmelzpunkt, konnten nicht ermittelt werden.

Analyse:

Es wurde der Gehalt der Verbindung an Blei und Stickstoff festgestellt. Zur Bleibestimmung wurde die Verbindung in einem verschlossenen Kolben durch Wasser zersetzt und aus der entstandenen Lösung das Blei mit Schwefelsäure gefällt. Zur Stickstoffbestimmung wurde die frisch dargestellte Substanz in ein dünnwandiges Röhrchen eingeschmolzen und gewogen. Das Röhrchen wurde dann in den vorderen Teil eines Verbrennungsrohres, das mit vier Kupferspiralen gefüllt war, geschoben, und Kohlendioxyd durchgeleitet. Sobald das Rohr luftfrei war und die Spiralen glühten, wurde das Röhrchen mit Hilfe des Kohlensäurezuleitungsrohres zerdrückt. Die entweichenden Stickoxydgase wurden durch die Kupferspiralen zu Stickstoff reduziert, der aufgefangen und gemessen wurde.

Ergebnis:

I. 0,2252 g Subst. gaben 0,1412 g $PbSO_4$
II. 0,5217 g „ „ 0,3259 g $PbSO_4$
III. 0,4029 g „ „ 19,4 ccm N (21°, 754 mm)
IV. 0,4265 g „ „ 21,3 ccm N (24°, 756 mm)

$PbCl_4 \cdot 2NOCl$ (479,88) Ber. Pb = 43,16
„ N = 5,84

1) W. Biltz und E. Meinecke, Z. anorg. Ch. **131**, 1 (1923).

Gef. Pb = I/. 42,83 II/. 42,67
„ N = III/. 5,55 IV/. 5,71

Berechnung des Atomverhältnisses:

I/III. Pb : N = 1 : 1,92 II/III. Pb : N = 1 : 1,92
I/IV. Pb : N = 1 : 1,97 II/IV. Pb : N = 1 : 1,98

Analyse der durch Liegen an der Luft zersetzten Verbindung:

I. 0,1948 g Subst. gaben 0,2120 g $PbSO_4$
II. 0,1620 g „ „ 0,1683 g AgCl

$PbCl_2$ (278,02) Ber. Pb = 74,49
„ Cl = 25,51
Gef. Pb = I/. 74,34
„ Cl = II/.25,70

Atomverhältnis: I/II. Pb : Cl = 1 : 2,02

e) Aluminiumchlorid und Nitrosylchlorid $AlCl_3 \cdot NOCl$.

Darstellung:

Die Verbindung wurde dargestellt durch Einwirkung von flüssigem Nitrosylchlorid auf frisch sublimiertes Aluminiumchlorid in einem auf minus 15° gekühlten Reagenzglase, das durch ein Phosphorpentoxydrohr verschlossen war. Nach zwei Stunden wurde die Mischung in einen Exsikkator über Phosphorpentoxyd gebracht. Durch vorsichtiges Evakuieren wurde das überschüssige Nitrosylchlorid abgedunstet.

Eigenschaften.

Man erhält so ein zitronengelbes, kristallines Pulver, das sehr hygroskopisch ist. Beim Liegen an der Luft wird es zuerst weiß, dann zerfließt es. Im zugeschmolzenen Rohr ist die Verbindung haltbar. Mit Wasser reagiert sie heftig unter Stickoxydentwicklung. Im Kohlendioxydstrom sublimiert ein Teil unzersetzt, ein anderer Teil sublimiert als Aluminiumchlorid; man erhält daher ein gelbes und ein weißes Sublimationsprodukt. Im zugeschmolzenen Rohr wurde kein Sublimieren beobachtet. Im zugeschmolzen Schmelzpunktsröhrchen sintert die Verbindung bei 90—100°; der Schmelzpunkt liegt bei 108—110°; bei 140° tritt Gasentwicklung ein.

Analyse:

Im verschlossenen Röhrchen abgewogene Mengen der Substanz wurden in einem verschlossenen Kölbchen mit Wasser zersetzt. Aus der erhaltenen Lösung wurde das Aluminium mit Ammoniak gefällt und nach dem Glühen als Oxyd gewogen; im Filtrat wurde das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

Ergebnis:

I. 0,3007 g Subst. gaben 0,0790 g Al_2O_3 und 0,8713 g AgCl
II. 0,3291 g „ „ 0,0872 g Al_2O_3 und 0,9450 g AgCl

$AlCl_3 \cdot NOCl$ (198,95) Ber. Al = 13,62
„ Cl = 71,30
Gef. Al = I/. 13,93 II/ 14,05
„ Cl = I/. 71,68 II/. 71,04

Berechnung des Atomverhältnisses:

I. Al : Cl = 1 : 3,93
II. Al : Cl = 1 : 3,86

f) Wismutchlorid und Nitrosylchlorid $BiCl_3 \cdot NOCl$.

Darstellung:

Die Verbindung wurde in einem durch ein Phosphorpentoxydrohr verschlossenen Reagenzglase durch Einwirkung von flüssigem Nitrosylchlorid auf reines, wasserfreies Wismutchlorid dargestellt. Das Rohr wurde nach Vereinigung der Komponenten zugeschmolzen und ein bis zwei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurde das geöffnete Rohr in einen Exsikkator über Phosphorpentoxyd gestellt. Das überschüssige Nitrosylchlorid dunstete ab, das Reaktionsprodukt blieb zurück.

Eigenschaften:

Die Verbindung ist dunkelgelb gefärbt, wird beim Liegen an der Luft weiß und zerfließt dann. Im zugeschmolzenen Rohr hält sie sich unverändert. Durch Wasser tritt Zersetzung ein unter Bildung von Stickoxyden und Ausscheidung von Wismutoxychlorid. In einem kurzen zugeschmolzenen Schmelz-

punktsröhrchen sinterte die Substanz bei 80° zusammen und schmolz bei 115° zu einer klaren, dunkelroten Flüssigkeit. Bei 150° trat eine geringe Gasentwicklung ein. Bis 200° war die Verbindung nicht sublimierbar.

Analyse:

Zur Analyse wurden sofort nach der Darstellung abgewogene Mengen in verschlossenen Rundkolben durch wenig Wasser zersetzt. Das ausgeschiedene Oxychlorid wurde durch Zusatz von Salzsäure eben in Lösung gebracht, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und allmählich mit Wasser verdünnt. Das abgeschiedene Wismutsulfid wurde abfiltriert, gereinigt und nach dem Trocknen gewogen. Das Chlor wurde nach Entfernung des Wismuts durch Ausfällen mit Natronlauge in besonderen Proben mit Silbernitrat als Chlorsilber gefällt.

Ergebnis:

I. 0,3585 g Subst. gaben 0,2429 g Bi_2S_3
II. 0,4827 g „ „ 0,3274 g Bi_2S_3
III. 0,2513 g „ „ 0,3685 g AgCl
IV. 0,2814 g „ „ 0,4196 g AgCl

$BiCl_3 \cdot NOCl$ (380,85) Ber. Bi = 54,88
„ Cl = 37,24

Gef. Bi = I/. 55,08 II/. 55,14
„ Cl = III/. 36,28 IV/. 36,89

Berechnung des Atomverhältnisses:

I/III. Bi : Cl = 1 : 3,88 II/III. Bi : Cl = 1 : 3,88
I/IV. Bi : Cl = 1 : 3,95 II/IV. Bi : Cl = 1 : 3,94

g) Eisen(III)-chlorid und Nitrosylchlorid $FeCl_3 \cdot NOCl$.

Darstellung:

Die Darstellung der Verbindung wurde durch Überleiten von Nitrosylchloridgas über Eisen(III)-chlorid bewirkt. Das Nitrosylchlorid wurde mittels Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet und dann durch ein etwas geknicktes Rohr

geleitet, in dessen mittlerem Teil sich das Eisen(III)-chlorid befand. Das Ableitungsrohr war ebenfalls mit einem Phosphorpentoxydrohr versehen. Eisen(III)-chlorid schmilzt beim Überleiten des Gases allmählich zusammen, und man erhält eine vollständig klare, rotbraune Lösung. Diese wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit in ein Wägeglas gefüllt, in einen Exsikkator über Phosphorpentoxyd gestellt, der vorsichtig evakuiert wurde. Nach einiger Zeit war das überschüssige Nitrosylchlorid verdunstet, und das Reaktionsprodukt zurückgeblieben.

Eigenschaften:

Man erhält so ein grünstichig, goldgelbes, kristallines Pulver, das außerordentlich hygroskopisch ist; an feuchter Luft zerfließt es zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Durch Wasser wird es unter Stickoxydentwicklung zersetzt. Im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen wurde ein Taupunkt von ca. 115° festgestellt; der Schmelzpunkt lag bei etwa 128°. Ein Sublimieren wurde bis 200° im zugeschmolzenen Rohr nicht beobachtet. Im Kohlendioxydstrom sublimierte bei niedriger Temperatur ein kleiner Teil unzersetzt. Der weitaus größte Teil sublimierte als Eisen(III)-chlorid.

Analyse:

Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge der Substanz in einem geschlossenen Rundkolben durch Wasser zersetzt, und nach mehrstündigem Stehen in der Lösung der Eisen- und Chlorgehalt bestimmt.

Ergebnis:

I. 0,1054 g Subst. gaben 0,0377 g Fe_2O_3 und 0,2662 g AgCl
II. 0,0909 g „ „ 0,0321 g Fe_2O_3 und 0,2298 g AgCl

$FeCl_3 \cdot NOCl$ (227,69) Ber. Fe = 24,53
„ Cl = 62,30

Gef. Fe = I/. 25,02 II/. 24,70
„ Cl = I/. 62,48 II/. 62,54

Berechnung des Atomverhältnisses:

I. Fe : Cl = 1 : 3,93
II. Fe : Cl = 1 : 3,99.

II. Zur Reduktionswirkung Grignard'scher Verbindungen.

1. Theoretisches.

Mit H. Wieland[1]) kann man den Effekt Grignard'scher Synthesen als „Aufbauende Hydrierung" bezeichnen. Aber bereits seit längerer Zeit sind Beispiele eines anormalen Verlaufs der Grignard'schen Reaktion bekannt geworden, nach dem keine aufbauende, sondern eine volle Hydrierung stattfindet. So entstehen unter gewissen Bedingungen aus Organomagnesiumhalogeniden und Aldehyden an Stelle der normalerweise zu erwartenden sekundären Alkohole primäre Alkohole, aus Ketonen, Säureestern, -chloriden und -anhydriden sekundäre Alkohole an Stelle der tertiären Carbinole.

Von Franzen und Deibel[2]) wurde die Hydrierung von Azobenzol zu Hydrazobenzol durch Äthylmagnesiumbromid beobachtet. R. Kirberg[3]) konnte diese Reduktion im Gegensatz zu der Annahme von Franzen und Deibel dahin aufklären, daß mit einem Molekül Azobenzol zwei Moleküle Äthylmagnesiumbromid in Reaktion treten, und neben Hydrazobenzol je ein Molekül Äthylen und Äthan entstehen. Diese Aufklärung konnte durch genaue Untersuchung des bei der Reaktion entbundenen Gasgemisches gegeben werden. Ich habe nach der von Kirberg angegebenen Arbeitsweise sein Resultat bei Azobenzol und Äthylmagnesiumbromid nachgeprüft und bestätigt. Bei der Einwirkung von n-Propylmagnesiumbromid auf Azobenzol wurden neben Hydrazobenzol etwa gleiche Teile Propylen und Propan erhalten; mit Methylmagnesiumjodid entstand reines Äthan. Diese Versuche stützen die

1) H. Wieland, Praxis d. org. Chemikers, 19. Aufl. 311 (1925).

2) Franzen und Deibel, B. 38, 2716 (1905).

3) R. Kirberg, Dissertation, Bonn (1926). Rheinboldt u. Kirberg, Journ. f. prakt. Chemie 118, 1—13 (1928).

von Kirberg gegebene Erklärung, daß bei der Reaktion durch Umsatz zweier Grignardmoleküle mit einem Molekül Azobenzol zwei Alkylreste frei werden, die durch Disproportionierung ein Gemisch eines ungesättigten und eines gesättigten Kohlenwasserstoffes liefern. Dementsprechend konnte mit Methylmagnesiumjodid kein ungesättigtes Gas entstehen.

Nach derselben Methode habe ich die Einwirkung von Grignardverbindungen auf Aldehyde untersucht. Meisenheimer[1]) war zu der Anschauung gekommen, daß die bei der Grignard'schen Reaktion beobachteten Reduktionswirkungen auf die Anwesenheit überschüssigen Aldehydes zurückzuführen seien, wofür sich nach Versuchen von J. Marshall[2]) eine Erklärung geben ließ. In diesem Falle ist mit der Reduktionswirkung der Organo-magnesiumhalogenide keine Entwicklung ungesättigter Kohlenwasserstoffe verbunden. Es zeigte sich, daß diese Anschauung nicht haltbar ist, da bei der Einwirkung eines Überschusses von einem Molekül Äthyl-magnesiumbromid auf ein Molekül Chloral etwa 80 % d. Th. Äthylen entstanden. Dasselbe ist der Fall bei dem Umsatz von Chloral mit n-Propyl- und i-Butylmagnesiumbromid. Der gebildete Trichloräthylalkohol wurde in Substanz isoliert und als p-Nitrobenzoësäureester identifiziert. Mit Methyl-magnesiumjodid entstand kein ungesättigtes Gas. Dieselben Versuche wurden mit Butylchloral durchgeführt und, neben Trichlorbutylalkohol als Reduktionsprodukt, die Entstehung von Olefinen nachgewiesen. Es muß demnach die Anschauung aufrecht erhalten werden, daß unter bestimmten Bedingungen die Grignardverbindungen selbst reduzierend wirken können.

---

1) Meisenheimer, A. **442**, 180 (1925).

2) J. Marshall, Soc. **105**, 529 (1914); **107**, 509 (1915); **127**, 2184 (1925).

2. Beschreibung der Versuche.

a) Azobenzol und Methyl-magnesiumjodid (1 : 2,2 Mol).

Aus 30 g Methyljodid, 5,2 g Magnesium und 50 ccm abs. Äther wurde eine Methyl-magnesiumjodidlösung bereitet. Etwa nicht umgesetztes Methyljodid wurde durch einstündiges Erhitzen zum Sieden entfernt; darauf wurde eine Lösung von 18 g Azobenzol in 70 ccm Äther tropfenweise zugegeben. Jeder Tropfen verursachte eine Gasentwicklung, die $1^3/_4$ Stunde anhielt; die Temperatur betrug 17°.

Die Gasanalyse ergab, daß von Schwefelsäure nichts absorbiert wurde.

Gesamtgasmenge (27°, 758 mm) = 1900 ccm

Molekulargewichtsbestimmung:

	Luft	Gas	
Gewicht:	0,2539 g	0,2611 g	
	0,2595 g		0,2675 g
Mol.-Gewicht:	29,0	29,8	29,9

Das Gas ist also Äthan (30.05), davon waren entstanden:
1900 ccm (27°, 758 mm) = 1724 ccm (0°, 760 mm) = 2,34 g
= 78% d. Theorie.

b) Azobenzol und Äthyl-magnesiumbromid (1 : 3 Mol).

Zu einer Grignardlösung aus 33 g Äthylbromid, 7,2 g Magnesium und 50 ccm abs. Äther wurden 18 g Azobenzol in 70 ccm abs. Äther tropfenweise zugegeben. Es trat sofort eine lebhafte Gasentwicklung ein, die etwa sechs Stunden anhielt. Die Zugabe des Azobenzols dauerte $1^1/_2$ Stunden, die Temperatur betrug 17°.

Gasanalyse:

Gesamtgasmenge (23°, 756 mm)		= 3050 ccm
von Schwefelsäure absorbiert	47,3%	= 1443 „
Restgas	52,7%	= 1607 „

Molekulargewichtsbestimmung:

	Luft	Gasgemisch	Gasrest	absorb. Gas
Gewicht:	0,2573 g	0,2619 g	—	—
	0,2578 g	—	0,2720 g	—
Mol.-Gewicht:	29,0	29,5	30,6	28,3

Es waren also entstanden:

Äthylen (28,0): 1443 ccm (23°, 756 mm) = 1324 ccm (0°, 760 mm) = 1,67 g = 60 % d. Th.

Äthan (30,1): 1607 ccm (23°, 756 mm) = 1474 ccm (0°, 760 mm) = 2,00 g = 66 % d. Th.

Ein zweiter Versuch mit den gleichen Mengen und unter ähnlichen Bedingungen ergab folgendes:

Gasanalyse:

Rohgas		= 3700 ccm
Äther 10 %		= 370 „
Gesamtgasmenge (18°, 768 mm)		= 3330 ccm
von Schwefelsäure absorbiert	47,7 %	= 1588 „
Restgas	52,3 %	= 1742 „

Molekulargewichtsbestimmung:

	Luft	Gasgemisch	Gasrest	absorb. Gas
Gewicht:	0,2675 g	0,2730 g	0,2813 g	—
Mol.-Gewicht:	29,0	29,6	30,5	28,6

Es waren demnach entstanden:

Äthylen (28,0): 1588 ccm (18°, 768 mm) = 1505 ccm (0°, 760 mm) = 1,89 g = 67 % d. Th.

Äthan (30,1): 1742 ccm (18°, 768 mm) = 1651 ccm (0°, 760 mm) = 2,24 g = 74 % d. Th.

c) Azobenzol und n-Propyl-magnesiumbromid (1 : 3 Mol).

Aus 37 g (0,3 Mol) n-Propylbromid, 7,2 g (0,3 Mol.) Magnesium und 50 ccm abs. Äther wurde eine Grignardlösung hergestellt, zu der 18 g (0,1 Mol) Azobenzol, in ca. 60 ccm abs. Äther gelöst, tropfenweise zugegeben wurden. Die Reaktion war sehr heftig, sodaß zeitweise der Kolben mit Eiswasser gekühlt werden mußte, um die Temperatur auf 15—18° zu halten.

Die Zugabe des Azobenzols dauerte zwei Stunden, in denen ein gleichmäßiger Gasstrom von 3300 ccm entwickelt wurde. Beim Erwärmen kamen noch 50 ccm Gas hinzu.

Aus dem Reaktionsprodukt wurden erhalten: 11 g Hydrazobenzol und 2,2 g Benzidinsulfat, entsprechend 1,4 g Hydrazobenzol; im ganzen also 12,4 g Hydrazobenzol = 67 % der Theorie.

Gasanalyse:

Rohgas		= 3350 ccm
Äther 8 %		= 268 „
Gesamtgasmenge (19°, 765 mm)		= 3082 ccm
von Bromwasser absorbiert 48 %	48,5 %	= 1495 „
von Schwefelsäure absorbiert 49 %		
Gasrest	51,5 %	= 1587 „

Molekulargewichtsbestimmung:

	Luft	Gasgemisch	Gasrest	absorb. Gas
Gewicht:	0,2529 g	0,3797 g	0,3900 g	—
Mol.-Gewicht:	29,0	43,5	44,7	42,3

Es waren also entstanden:

Propylen (42,1): 1495 ccm (19°, 765 mm) = 1407 ccm (0°, 760 mm) = 2,64 g = 63 % d. Th.

Propan (44,1): 1587 ccm (19°, 765 mm) = 1493 ccm (0°, 760 mm) = 2,94 g = 67 % d. Th.

Der Versuch wurde wiederholt, um das ungesättigte Gas durch Überführung in Propylendibromid als Propylen zu identifizieren. Bemerkenswert ist, daß die Reaktion nicht so heftig war wie bei dem vorigen Versuch, sodaß der Reaktionskolben schwach erwärmt werden mußte. Dies scheint auf die Konzentration der Äther- bezw. Grignardlösung zurückzuführen zu sein. Es wurden 3300 ccm Rohgas entwickelt, die in einem verschlossenen Rundkolben mit einigen Kubikzentimetern Brom geschüttelt wurden. Nach einigem Stehen wurde das entstandene flüssige Reaktionsprodukt mit Natronlauge, darauf mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und destilliert. Kp. = 141—142°.

0,2344 g Subst. gaben 0,4378 g AgBr.

$C_3H_6Br_2$ (201,89) Ber. Br = 79,17

Gef. Br = 79,48

Das ungesättigte Gas ist also Propylen.

d) Chloral und Methylmagnesiumjodid. (1 : 1,3 Mol).

Zu einer Lösung von 10 g (0,075 Mol) frisch destilliertem Chloral in ca. 50 ccm abs. Äther wurde eine Grignardlösung aus 14 g (0,1 Mol) Jodmethyl, 2,4 g (0,1 Mol) Magnesium und 50 ccm abs. Äther tropfenweise zugegeben. Die Apparatur wurde in diesem Falle nicht evakuiert, da keine oder nur eine geringe Gasentwicklung zu erwarten war. In 1 ½ Stunden war die Zugabe des Grignardreagenzes beendet; es waren 250 ccm Gas aufgefangen worden. Hiervon waren 50 ccm Äther, der durch Wasser herausgewaschen wurde.

Gasanalyse:

Gesamtgasmenge	= 200 ccm
von Schwefelsäure absorbiert 0%	= 0 „
von Pyrogallol absorbiert 17% entspricht 82% Luft	= 164 „
Restgas	= 36 „

Dieses Restgas ist wahrscheinlich Methan, das seine Entstehung geringen Spuren Feuchtigkeit verdankt.

e) Chloral und Äthylmagnesiumbromid (1 : 2 Mol).

Aus 22 g (0,2 Mol) Äthylbromid, 4,8 g (0,2 Mol.) Magnesium und 50 ccm abs. Äther wurde eine Grignardlösung bereitet, zu der 15 g (0,1 Mol) frisch destilliertes Chloral in abs. Äther tropfenweise zugegeben wurden. Sofort trat eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung ein, sodaß der Reaktionskolben zeitweise mit Eiswasser gekühlt werden mußte, um ein Sieden des Äthers zu verhüten. Nach zwei Stunden war die Gasentwicklung beendet; im Reaktionsgefäß hatte sich die Additionsverbindung als gelbgrünes Öl abgeschieden.

Gasanalyse:

Rohgas	= 2100 ccm
Äther 7%	= 147 „
Gesamtgasmenge (19°, 754 mm)	= 1953 „
von Schwefelsäure absorbiert 80,5%	= 1572 „
Restgas 19,5%	= 381 „

Molekulargewichtsbestimmung:

	Luft	Gasgemisch	Gasrest	absorb. Gas
Gewicht:	0,2573 g	0,2591 g	0,2822 g	—
Mol.-Gewicht:	29,0	29,2	31,8	28,6

Die hohe Dichte des Gasrestes dürfte durch einen Gehalt an Butan bedingt sein.

Es waren demnach entstanden:

Äthylen (28,0): 1572 ccm (19°, 754 mm) = 1458 ccm (0°, 760 mm)
= 1,84 g = 67% d. Th.

Äthan (30,1): 381 ccm (19°, 754 mm) = 353 ccm = (0°, 760 mm)
= 0,48 g

f) Chloral und n-Propyl-magnesiumbromid (1 : 2 Mol).

Zu einer aus 25 g (0,2 Mol.) n-Propylbromid, 4,8 g (0,2 Mol) Magnesium und 50 ccm abs. Äther bereiteten Grignardlösung wurde eine Lösung von 15 g (0,1 Mol.) frisch destilliertem Chloral in ca. 50 ccm abs. Äther tropfenweise zugegeben. Die Reaktion war heftig, sodaß der Kolben mit Wasser von 18° gekühlt werden mußte, um ihn auf dieser Temperatur zu halten. Nach $1^1/_2$ Stunden waren 2100 ccm Gas entwickelt worden, im Reaktionskolben hatte sich die Additionsverbindung als gelbgrünes Öl abgeschieden. Nach einigem Stehen wurde mit Eis zersetzt und ohne anzusäuren die Mischung im Extraktor mit Äther extrahiert. Der Rückstand der Ätherlösung wurde destilliert und die Fraktion von 150—165° aufgefangen. Etwa 3 g dieser Fraktion wurden mit dem anderthalbfachen der berechneten Menge p-Nitrobenzoylchlorid auf dem Wasserbade 8—10 Stunden erhitzt. Dann wurde die Masse mehrmals im Mörser mit Natronlauge durchgerieben und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Der p-Nitrobenzoësäuretrichloräthylester wurde in schwach gelblichen Kristallen vom Schmelzpunkt 72° erhalten.[1])

0,0634 g Subst. gaben 0,0918 g AgCl

$C_9H_6O_4NCl_3$ (298,44) Ber. Cl = 35,65
Gef. Cl = 35,82

1) R. Willstätter u. W. Duisberg, B. **56**, 2283 (1923).

Gasanalyse:

Rohgas			= 2100 ccm
Äther 8 %			= 168 „
Gesamtgasmenge (18°, 748 mm)			= 1932 ccm
von Schwefelsäure absorbiert 79 %	78 %		= 1507 „
von Bromwasser absorbiert 77 %			
Restgas		22 %	= 425 „

Molekulargewichtsbestimmung:

	Luft	Gasgemisch	Gasrest	absorb. Gas
Gewicht:	0,2532 g	0,3722 g	0,3914 g	—
Mol.-Gewicht:	29,0	42,6	44,8	42,0

Es waren also entstanden:

Propylen (42,1): 1507 ccm (18°, 748 mm) = 1391 ccm (0°, 760 mm)
= 2,61 g = 62 % d. Th.

Propan (44,1): 425 ccm (18°, 748 mm) = 392 ccm (0°, 760 mm)
= 0,77 g.

g) Chloral und Isobutyl-magnesiumbromid (1 : 2 Mol).

Eine Grignardlösung, die aus 28 g (0,2 Mol) Isobutylbromid, 4,8 g (0,2 Mol) Magnesium und 50 ccm abs. Äther hergestellt war, wurde tropfenweise mit einer Lösung von 15 g (0,1 Mol) frisch destilliertem Chloral in ca. 50 ccm abs. Äther versetzt. Die Reaktion war zunächst nicht stark, wurde aber nach Zugabe von einem Drittel des Chlorals heftiger, sodaß zeitweise gekühlt werden mußte. Nach zwei Stunden war die Reaktion beendet, nachdem kurze Zeit schwach erwärmt worden war. Es waren 1850 ccm Gas frei geworden; im Kolben hatte sich ein gelbgrünes Öl abgeschieden. Der Kolbeninhalt wurde nach etwa 15 Stunden mit Eis zersetzt und ohne anzusäuren im Flüssigkeitsextraktor mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und die Fraktion von 150—165° mit dem anderthalbfachen der berechneten Menge p-Nitrobenzoylchlorid zehn Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die erstarrte Masse wurde dann mit Natronlauge im Mörser durchgerieben und der Rückstand mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Der p-Nitrobenzoësäuretrichlor-

äthylester wurde in fast farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 72° erhalten.

0,0920 g Subst. gaben 0,1317 g AgCl
$C_9H_6O_4NCl_3$ (298,44) Ber. Cl = 35,65
Gef. Cl = 35,41

Gasanalyse:

Rohgas		= 1850 ccm
Äther 6%		= 111 „
Gesamtgasmenge (20°, 752 mm)		= 1739 ccm
von Schwefelsäure absorbiert	94%	= 1653 „
Restgas	6%	= 104 „

Molekulargewichtsbestimmung:

	Luft	Gas
Gewicht:	0,2490 g	0,4785 g
Mol.-Gewicht:	29,0	55,7

Es waren also entstanden:
Isobutylen (56,1): 1635 ccm (20°, 752 mm) = 1507 ccm (0°, 760 mm)
= 3,77 g = 67% d. Th.

h) Butylchloral und Äthyl-magnesiumbromid (1 : 2 Mol).

Zu einer Grignardlösung, aus 22 g (0,2 Mol) Bromäthyl, 4,8 g (0,2 Mol) Magnesium und 50 ccm abs. Äther bereitet, wurden 18 g (0,1 Mol) Butylchloral, in 50 ccm abs. Äther gelöst, tropfenweise zugegeben. Bei jedem Tropfen entwickelte sich unter Zischen Gas. Die Temperatur betrug 15—17°, die Dauer der Gasentwicklung $1^3/_4$ Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis zersetzt und ohne anzusäuren im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung und Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert.

	Temp. außen	Temp. innen	Druck	Ausbeute
Fraktion I	bis 114°	bis 89°	14 mm	wenige Tropfen
„ II	114—117°	89—92°	14 „	8 g

Fraktion II wurde nach einigem Stehen fest. Nach Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Ligroin wurde der Tri-

chlorbutylalkohol[1]) ($CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH_2OH$) rein erhalten. Schmelzpunkt 61,5°.

0,0910 g Subst. gaben 0,2218 g AgCl
$C_4H_7OCl_3$ (177,44) Ber. Cl = 59,95
Gef. Cl = 60,30

Gasanalyse:

Gesamtgasmenge (17°, 759 mm) = 2000 ccm
von Schwefelsäure absorbiert 85% = 1700 „
Restgas 15% = 300 „

Molekulargewichtsbestimmung:

	Luft	Gasgemisch	Gasrest	absorb. Gas
Gewicht:	0,2547 g	0,2550 g	0,2713 g	—
Mol.-Gewicht:	29,0	29,0	30,9	28,7

Es waren demnach entstanden:
Äthylen (28,1) : 1700 ccm (17°, 759 mm) = 1598 ccm (0°, 760 mm)
= 2,02 g = 72% d. Th.
Äthan (30,1) : 300 ccm (17°, 759 mm) = 282 ccm (0°, 760 mm)
= 0,38 g.

i) Butylchloral und n-Propylmagnesiumbromid (1 : 2 Mol)

Zu einer Grignardlösung, hergestellt aus 25 g (0,2 Mol) n-Propylbromid, 4,8 g (0,2 Mol) Magnesium und 50 ccm abs. Äther, wurden 18 g (0,1 Mol) Butylchloral, in etwa 60 ccm abs. Äther gelöst, tropfenweise zugegeben. Unter Zischen entwich bei jedem Tropfen Gas; im Kolben schied sich die Additionsverbindung als gelbes Öl ab. Die Temperatur wurde durch Einstellen des Kolbens in Wasser auf 18° gehalten. Nach $1^3/_4$ Stunden waren 2000 ccm Gas entwickelt worden; durch Erwärmen wurden noch weitere 300 ccm erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde nach 15 Stunden mit Eis zersetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde getrocknet und der nach Abdampfen des Äthers verbliebene Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

---

1) Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. und Hans Meerwein, C. **1926**, II, 1, 1097.

	Temp. Bad	Temp. innen	Druck	Ausbeute
Fraktion I	bis 112°	bis 89°	14 mm	wenige Tropfen
„ II	112—115°	89—91°	14 „	10 g

Fraktion II wurde aus wenig Ligroin umkristallisiert und der Trichlorbutylalkohol rein erhalten. Schmelzpunkt 61,5°.

0,1640 g Subst. gaben 0,3991 g AgCl

$C_4H_7OCl_3$ (177,44) Ber. Cl = 59,95
Gef. Cl = 60,20

Gasanalyse:

Rohgas		= 2300 ccm
Äther 8%		= 184 „
Gesamtgasmenge (20°, 751 mm)		= 2116 ccm
von Schwefelsäure absorbiert 88%		
von Bromwasser absorbiert 86%	87%	= 1841 „
Restgas	13%	= 275 „

Molekulargewichtsbestimmung:

	Luft	Gasgemisch
Gewicht:	0,2540 g	0,3711 g
Mol.-Gewicht:	29,0	42,4

Das Molekulargewicht des Restgases konnte nicht bestimmt werden, da nicht genügend davon vorhanden war. Nimmt man das Molekulargewicht des absorbierten Gases (Propylen) gleich 42,1 an, so berechnet sich die Dichte des Restgases zu 44,4.

Es waren also entwickelt worden:

Propylen (42,1): 1841 ccm (20°, 751 mm) = 1695 ccm (0°, 760 mm)
= 3,18 g = 76% d. Th.

Propan (44,1): 275 ccm (20°, 751 mm) = 253 ccm (0°, 760 mm)
= 0,50 g.

k) Butylchloral und Isobutyl-magnesiumbromid (1 : 2 Mol).

Zu einer Grignardlösung, aus 28 g (0,2 Mol) Isobutylbromid, 4,8 g (0,2 Mol) Magnesium und 50 ccm abs. Äther bereitet, wurde eine Lösung von 18 g (0,1 Mol) Butylchloral in 60 ccm abs. Äther tropfenweise zugegeben. Es trat sofort eine heftige Reaktion ein. Die Zugabe des Butylchlorals dauerte

$1^1/_2$ Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis zersetzt und mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand unter vermindertem Drucke destilliert.

	Temp. Bad	Temp. innen	Druck	Ausbeute
Fraktion I	bis 110°	bis 89°	14 mm	wenige Tropfen
„ II	110—114°	89—91°	14 „	6,5 g

Aus Ligroin umkristallisiert wurde der Trichlorbutylalkohol vom Schmelzpunkt 61,5° rein erhalten.

0,1198 g Subst. gaben 0,2917 g AgCl

$C_4H_7OCl_3$ (177,44) Ber. Cl = 59,95

Gef. Cl = 60,24.

Lebenslauf.

Ich, Richard Wasserfuhr, kath. Konfession, wurde am 12. Oktober 1903 als Sohn des Fabrikbesitzers Emil Wasserfuhr und seiner Ehefrau Anna geb. Kraemer in Bonn geboren. Von Ostern 1910 bis 1912 besuchte ich die damalige Heimann'sche Vorschule in Bonn und darauf ein Jahr die letzte Vorschulklasse des Städt. Gymnasiums und Realgymnasiums in Bonn. 1913 ging ich in die Realabteilung dieser Anstalt über, die ich Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Von diesem Zeitpunkt ab widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität in Bonn, wo mir das Verbandszeugnis im Dezember 1924 ausgefertigt wurde. Im Januar 1925 begann ich mit den Versuchen für die vorliegende Arbeit, die ich Ende 1926 abschloß. Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 21. Dezember 1927.